

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127700

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 53/02

識別記号 庁内整理番号
L L Y

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-292285
(22) 出願日 平成6年(1994)11月1日

(71) 出願人 000004178
日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72) 発明者 小玉 和寿
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72) 発明者 摺垣 和美
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72) 発明者 鶴志田 洋一
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【目的】

【構成】 特定の水添ジエン系共重合体、ポリオレフィン系樹脂、抗菌剤、特定の分子量を有する化合物、帯電防止剤からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【効果】 抗菌性、成形表面外観、耐変着色性などに優れる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(イ)/(ロ)=1~99/99~1(重量%)からなる混合物(ハ)100重量部に対して、(ニ)0.01~30重量部、(ホ)/(ヘ)=0~100/100~0(重量%)からなる混合物

(ト)0.01~30重量部を含有することを特徴とする抗菌性熱可塑性エラストマー組成物。(イ)共役ジエン系重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体。(ロ)ポリオレフィン系樹脂。(ニ)抗

菌剤。(ホ)少なくとも一種の官能基を有する分子量200~1万の化合物。(ヘ)帯電防止剤。

【請求項2】 請求項1記載の(イ)成分が下記に記載した(イ-1)(イ-2)(イ-3)の群から選ばれた、少なくとも1種の水添ジエン系共重合体である請求項1記載の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物。

(イ-1)ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる

(A)-(B)もしくは(A)-(B)-(A)ブロック共重合体、またはビニル芳香族化合物と共役ジエンからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)からなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体もしくはこれらの官能基変性体であって、

①(イ-1)成分を構成する全モノマーにおけるビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5/95~60/40、

②(A)ブロックおよび必要に応じて構成される(C)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合量が(イ-1)成分を構成する全モノマーの3~50重量%、かつ(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合量が少なくとも(イ-1)成分を構成する全モノマーの3重量%以上、

③(B)ブロック中のビニル結合を有する共役ジエンが20%を超えるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくはこの官能基変性体。

(イ-2)ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(D)とビニル結合を有する共役ジエン含有量が25%~95%以下の共役ジエンを主体とする重合体ブロック(E)およびビニル結合を有するポリブタジエン含有量が25%であるポリブタジエン重合体ブロック

(F)とからなる(D)-(E)-(F)ブロック共重合体もしくはこの官能基変性体であって、

①(D)ブロックの含量が4~60重量%、

②(E)ブロックの含量が30~90重量%、

③(F)ブロックの含量が4~60重量%、[ただし

(D)+(E)+(F)=100]であるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくはこの官能基変性体。

(イ-3)ビニル結合を有するポリブタジエン含有量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(G)と、共役ジエンを主体とする重合体であって、共役ジエン部分のビニル結合を有する共役ジエン含有量が25%を超える重合体ブロック(H)とからなる(G)-

(H)または(G)-(H)-(G)ブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくはこの官能基変性体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の水添ジエン系重合体とポリオレフィン系樹脂および抗菌剤を主体とする、抗菌性、柔軟性および成形外観などの優れた特性を有する抗菌性熱可塑性エラストマー組成物に関し、より詳しくはデスクマットやカッティングマットなどの文具製品、インパネ表皮材やバンパー材などの自動車内外装材、化粧フィルムや土木用防水シートなどの土木建築用材料、病院向けベッドの手すりや電話機、筆記用具などの病院内備品、キャップライナーや整水器チューブなどの食品関係材料、台所や風呂場周りなどのサニタリー分野、OA機器関連部品、エアコンハウジング材や掃除機バンパー材などAV・家電関連部品、事務機器部品、およびテーブルクロスなどの雑貨など種々の用途に好適な抗菌性熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【従来の技術】従来、柔軟性が要求されるシート、フィルム、チューブなどの押し出し成形品には、軟質ポリ塩化ビニル樹脂が汎用されていた。軟質ポリ塩化ビニル樹脂を基材とする組成物を用いた成形品は、柔軟性、耐熱性に優れ、かつ外観や風合にも優れるため各種用途に広くもちいられている。しかしながらこのポリ塩化ビニル樹脂は、通常可塑剤を多量に含有しているため、可塑剤の移行、可塑剤による特有の臭気、その他の使用上の問題を生じるおそれがある。また、軟質ポリ塩化ビニル樹脂を基材とする組成物は、低温特注が十分ではなく、0℃以下の温度において柔軟性が著しく低下する。さらに最近では、焼却処理時に有害なガスが発生するという観点から、代替材料の出現が強く望まれている。これに対してポリオレフィン系樹脂は、軟質ポリ塩化ビニル特有の問題点を有しない優れた素材として注目されている。

しかしながら、硬くて透明性が劣ることから、シートやフィルムとして一部使用されているが、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の代替材料とはなり得ない。ポリオレフィン系樹脂の特徴を生かすため、種々のエラストマー配合が試みられており、柔軟でエラストマー弾性に優れた素材が、熱可塑性オレフィン(TPO)という一般名称で市販されている。ポリオレフィン系樹脂と水素添加されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーは、柔軟でエラストマー弾性を有する素材であり、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の代替材料として注目されている。一方、軟質ポリ塩化ビニルの用途において抗菌性が要求される場合がある。しかし、軟質ポリ塩化ビニルに抗菌剤を加えた組成物は一般に変色が大きく、淡色製品の製造は困難であった。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、抗菌性、柔軟性、成形外観などに優れ、かつ変色の少ない抗菌性熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0002】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記(イ)/(ロ)=1~99/99~1(重量%)からなる混合物(ハ)100重量部に対して、(ニ)0.01~30重量部、(ホ)/(ヘ)=0~100/100~0(重量%)からなる混合物(ト)0.01~30重量部を含有することを特徴とする抗菌性熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

(イ) 共役ジエン系重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体

(ロ) ポリオレフィン系樹脂

(ニ) 抗菌剤

(ホ) 少なくとも1種の官能基を有する分子量200~1万の化合物または重合体

(ヘ) 帯電防止剤

また本発明は、請求項1記載の(イ)成分が下記に記載した(イ-1)-(イ-2)-(イ-3)の群から選ばれた、少なくとも1種の水添ジエン系共重合体である請求項1記載の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

(イ-1) ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)〔以下「(A)ブロック」ともいう〕と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)〔以下「(B)ブロック」ともいう〕とからなる(A)-(B)もしくは(A)-(B)-(A)ブロック共重合体、またはビニル芳香族化合物と共役ジエンからなりビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)〔以下「(C)ブロック」ともいう〕とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体もしくはこれらの官能基変性体であって、

①(イ-1)成分を構成する全モノマーにおけるビニル

芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5/95~60/40、

②(A)ブロックおよび必要に応じて構成される(C)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合量が(イ-1)成分を構成する全モノマーの3~50重量%、かつ

(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合量が少なくとも(イ-1)成分を構成する全モノマーの3重量%以上、

③(B)ブロック中のビニル結合を有する共役ジエンが20%を超えるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくはこの官能基変性体。

(イ-2) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(D)〔以下「(D)ブロック」ともいう〕とビニル結合を有する共役ジエン含有量〔以下「ビニル結合含量」ともいう〕が25%~95%以下の共役ジエンを主体とする重合体ブロック(E)〔以下「(E)ブロック」ともいう〕およびビニル結合を有するポリブタジエン含有量〔以下「ビニル結合含量」ともいう〕が25%であるポリブタジエン重合体ブロック(F)〔以下「(F)ブロック」ともいう〕とからなる(D)-(E)-(F)ブロック共重合体もしくはこの官能基変性体であって、

①(D)ブロックの含量が4~60重量%、

②(E)ブロックの含量が30~90重量%、

③(F)ブロックの含量が4~60重量%、〔ただし

(D)+(E)+(F)=100〕であるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくはこの官能基変性体。

(イ-3) ビニル結合を有するポリブタジエン含有量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(G)〔以下「(G)ブロック」ともいう〕と、共役ジエンを主体とする重合体であって、共役ジエン部分のビニル結合を有する共役ジエン含量が25%を超える重合体ブロック(H)〔以下「(H)ブロック」ともいう〕とからなる(G)-(H)または(G)-(H)-(G)ブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の2重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくはこの官能基変性体。

【0003】以下、本発明について詳細に説明する。本

発明の(イ)成分は、共役ジエン系重合体の共役ジエン部分の二重結合の水素添加率が80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、かつ数平均分子量が5万~70万、好ましくは10万~60万である水添ジエン系重合体である。水素添加率が80%未満であると透明性、機械的強度、耐熱性、耐候性が劣る。数平均分子量が5万未満では得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合ブロッキングしやすくなるほか、他の樹脂とブレンドした場合、機械的強度、成形外観が劣り、70万を超えると加工性が劣る。

(イ)成分としては、例えば共役ジエンの単重合体、共役ジエンとビニル芳香族化合物のランダム共重合体、ビニル芳香族化合物の重合体ブロックと共役ジエンの重合体ブロックからなるブロック共重合体、ビニル芳香族化合物の重合体ブロックとビニル芳香族化合物/共役ジエンの共重合体ブロックからなるブロック共重合体などのジエン系重合体の水素添加物もしくはこれらの官能基変性体が挙げられる。

(イ)成分としては、好ましくは請求項2の(イ-1)、(イ-2)、(イ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジエン系共重合体であり、これを用いると機械的強度、成形性などのポリオレフィン系樹脂本来の優れた特徴をより高く保持しつつ、柔軟性、耐熱性に一段と優れたエラストマー組成物が得られる。以下の本発明の(イ)成分の説明は、請求項2に示した水添ジエン系共重合体(イ-1)、(イ-2)、(イ-3)を例にして説明する。

(イ-1)成分; (イ-1)成分を構成する好ましいビニル芳香族化合物としては、スチレン、*m*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、より好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンであり、これらは単独であるいは混合して使用され、好ましい共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンが挙げられ、より好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンであり、もっとも好ましくは1,3-ブタジエンである。(イ-1)成分における(A)ブロックはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックであり、他に共重合可能なビニル化合物を好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下共重合してもよい。(イ-1)成分中の全モノマーにおけるビニル芳香族化合物/共役ジエンの好ましい重量比は、5/95~60/40であり、さらに好ましくは7/93~50/50である。ビ

ニル芳香族化合物が5重量%未満(共役ジエンが95重量%を超える)では、機械的強度、加工性、耐熱性が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなる。ビニル芳香族が60重量%を超える(共役ジエンが40重量%未満)と、樹脂状となり、耐衝撃性、柔軟性、低温特性および透明性が劣る。(A)ブロックまたは(C)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合量は全モノマーの3~50重量%であり、さらに好ましくは5~40重量%、最も好ましくは5~30重量%である。(A)ブロックおよび(C)ブロックのビニル芳香族の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、耐熱性、機械的強度が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなるほか、他の成分とブレンドした場合、加工性が劣り、一方50重量%を超えると透明性、柔軟性、加工性、低温特性が劣る。また、(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合含量は(イ-1)成分を構成する全モノマーの少なくとも3重量%以上、さらに好ましくは5~50重量%である。(A)ブロックのビニル芳香族の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、他の成分とブレンドした場合、機械的強度、加工性、耐熱性が劣る。

【0004】(B)ブロック中の水素添加前の好ましいビニル結合を有する共役ジエン部分の量は20%を超えて、さらに好ましくは40%以上、最も好ましくは60%以上である。20%以下では、ポリオレフィン系樹脂にブレンドした場合の柔軟改良効果が低下する。共役ジエン部分の二重結合の水素添加率は、80%以上であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。80%未満では透明性、耐熱性、耐候性、機械的強度が劣り好ましくない。なお、(イ-1)ブロック共重合体中の(A)、(B)、(C)ブロックの好ましい含量は、(A)ブロック3~50重量%、より好ましくは4~40重量%、(B)ブロック30~97重量%、より好ましくは35~94重量%、(C)ブロック0~50重量%、より好ましくは2~40重量%〔ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%〕である。また(A)、(B)、(C)ブロックの好ましい数平均分子量は、(A)ブロック1,500~350,000、より好ましくは4,000~240,000、(B)ブロック15,000~679,000、より好ましくは35,000~564,000、(C)ブロック0~350,000、より好ましくは2,000~240,000の範囲である。水添ジエン系共重合体の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万~60万である。5万未満では得られた水添ジエン系共重合体をペレット化した場合ブロッキングしやすくなるほか、機械的強度が低下し、70万を超えると流動性、加工性が劣り好ましくない。本発明の(イ-1)水添ジエン系共重合体は、例えば特開平3-72512号公報に

開示されている方法によって得ることができる。本発明で(イ-1)成分として用いる水添ジエン系共重合体は、カップリング剤を添加することにより、下記一般式で表わされるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(A)-(B)]_1-X$ 、

$[(A)-(B)-(C)]_1-X$ 、または

$[(A)-(B)-(A)]_1-X$

〔式中、(A)、(B)、(C)は前記に同じ。1は2～4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。〕

この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロシラン、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、ビス(トリクロルシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0005】(イ-2)成分；(イ-2)成分に使用される芳香族ビニル化合物、共役ジエンは前記(イ-1)成分に使用されるものと同様である。ここで、(イ-2)成分の水添ジエン系共重合体を構成する好ましい

(D)ブロックは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックであり、詳細には芳香族ビニル化合物の単独重合体、あるいは芳香族ビニル化合物を(D)ブロック中に90重量%以上有する共重合体との共重合体の共役ジエン部分の80%以上が水素化された重合体ブロックが好ましい。(D)ブロック中の芳香族ビニル化合物含量が90%重量%未満では、強度、耐候性が低下する。(イ-2)成分中の(D)ブロックの好ましい含量は5～60重量%、さらに好ましくは10～55重量%である。また(D)ブロックの好ましい数平均分子量は、2,000～420,000である。5重量%未満では耐熱性、機械的強度が劣る。一方60重量%を超えると、加工性、柔軟性が劣る。また、(イ-2)水添ジエン系共重合体を構成する(E)ブロックの好ましい含量は、30～90重量%、より好ましくは35～80重量%である。(E)ブロックの含量が30重量%未満では、柔軟性が低下し、一方90重量%を超えると加工性、機械的強度が低下する。(E)ブロックに含まれる水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量は、好ましくは25～95%、より好ましくは30～90%である。(E)ブロックとなる水素添加前の共役ジエンブロックのうち、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、ビニル結合含量が25%未満では、水素化されるとポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われ、一方95%を超えると、水素化されるとガラス転移温度が高くなり、ゴムの性質が失われて好ましくない。(E)ブロックの好ましい数平均分子量は15,000～630,000

00、より好ましくは35,000～420,000であって、共役ジエン部分の二重結合を80%以上水素化された共役ジエン重合体ブロックである。さらに、(イ-2)成分の水添ジエン系共重合体を構成する(F)ブロックの好ましい含量は、5～60重量%、より好ましくは5～50重量%である。(F)ブロックの含量が5重量%未満では、機械的強度が低下し、一方60重量%を超えると柔軟性が劣る。(F)ブロック中の水素添加前のポリブタジエンの好ましいビニル結合含量は25%未満、より好ましくは20%未満である。ビニル結合含量が25%以上では、水素化された後に樹脂的性質が失われ、またブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。(F)ブロックの好ましい数平均分子量は、2,500～420,000であってポリブタジエンブロックの該ブタジエン部分の二重結合を80%以上水素化された重合体ブロックである。本発明の(イ-2)水添ジエン系共重合体の好ましい数平均分子量は5万～70万、より好ましくは10万～60万であり、5万未満では得られる組成物の機械的強度、耐熱性が低下し、一方70万を超えると流動性、加工性が低下する。本発明に使用される(イ-2)水添ジエン系共重合体は、例えば特開平2-133406号公報に開示されている方法によって得ることができる。本発明で(イ-2)成分として用いる水添ジエン系共重合体は、カップリング剤を添加することにより、下記一般式で表わされるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(D)-(E)-(F)]_m-Y$ 、または

$[(D)-(E)-(F)]_Y[(D)-(E)]$

〔式中、(D)、(E)、(F)は前記に同じ。mは2～4の整数、Yはカップリング剤残基を示す。〕

この際のカップリング剤としては、前記(イ-1)成分で使用されるものと同様である。

【0006】(イ-3)成分；

(イ-3)成分に使用されるビニル芳香族化合物、共役ジエンは前記(イ-1)成分で使用されるものと同様である。

ここで、本発明に使用される(イ-3)成分である水添ジエン系共重合体は、ビニル結合含量が好ましくは25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(G)と、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含有量が好ましくは25～95%である重合体ブロック(H)からなり、かつブロック構造が(G)-(H)または(G)-(H)-(G)で表わされるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合を80%以上水素添加することによって得られるものである。(イ-3)成分中の(G)ブロックは水

素添加により通常の低密度ポリエチレンに類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。(G)ブロック中の水素添加前のポリブタジエンの好ましい1, 2-ビニル結合含量は、通常25%以下であるが、より好ましくは20%以下、最も好ましくは15%以下である。

(G)ブロック中の水素添加前のポリブタジエンのビニル結合含量が25%を超えた場合には、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、機械的強度が劣る。また、

(H)ブロックは、共役ジエン単独重量体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、ゴム状のエチレン-ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。なお、(H)ブロックに使用されるビニル芳香族化合物の好ましい使用量は、(H)ブロックを構成するモノマーの35重量%以下、より好ましくは30重量%以下、最も好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えると(H)ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。また(H)ブロックの水素添加前の共役ジエン部分の好ましいビニル結合量は、25~95%、より好ましくは35~85%であり、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、柔軟性が劣る。

【007】(イ-3)成分中に占める(G)/(H)ブロックの好ましい重量比率は、通常5/95~90/10であり、より好ましくは10/90~80/20である。(G)ブロックが5重量%未満〔(H)ブロックが95重量%を超える〕の場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、機械的強度が劣る。また(G)ブロックが90重量%を超える〔(H)ブロックが10重量%未満〕場合には、柔軟性が劣る。さらに、本発明で使用される(イ-3)水添ジエン系共重合体は、(G)ブロックおよび(H)ブロックの共役ジエン部分の三重結合の少なくとも80%、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上が水素添加されて飽和されていることが必要であり、80%未満では耐候性、機械的強度が劣る。なお、(G)ブロックの好ましい重量平均分子量は、2,500~630,000、より好ましくは10,000~480,000である。また(H)ブロックの好ましい重量平均分子量は、5,000~665,000、より好ましくは20,000~540,000である。本発明の(イ-3)水添ジエン系共重合体の好ましい数平均分子量は、5万~70万、より好ましくは10万~60万であり、5万未満では得られる組成物の機械的強度、耐熱性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。本発明に使用される(イ-3)水添ジエン系共重合体は、例えば、特開平3-1

28957号公報に開示されている方法によって得ることができる。本発明で(イ-3)成分として用いる水添ジエン系共重合体は、カップリング剤を添加することにより、下記一般式で表わされるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(G)-(H)]_n-Z$ 、または

$[(G)-(H)-(G)]_n-Z$

〔式中、(G)、(H)は前記に同じ。nは2~4の整数、Zはカップリング剤残基を示す。〕

この際のカップリング剤としては、前記(イ-1)成分で使用されるものと同様である。

【008】本発明で(イ)成分として用いる水添ジエン系重合体は、官能基で変性した変性水添ブロック重合体でもよい。かかる変性水添ブロック重合体は、水添ブロック重合体に、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有してなるものである。この官能基を含有させる方法としては、①官能基を含有する共役ジエンあるいはビニル芳香族化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック重合体を得、重合完結後、脱保護を行なう手法で重合中に付加させる方法、②官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって水添ブロック重合体に付加させる方法、③官能基を有する単量体を用い、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、水添ブロック重合体をニーダー、ミキサー、押出機などを用いて混練りして、官能基を付加させる方法などが挙げられる。これらのいずれの方法を用いても、効率的に官能基を含有させることができるが、工業的には前記②~③の方法が簡便であり、効果的である。この変性水添ブロック重合体中の官能基の量は、通常、水添ブロック重合体を構成する分子に対して0.01~10モル%、好ましくは0.1~8モル%、さらに好ましくは0.15~5モル%である。水添ブロック重合体に官能基を付加する単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、ヒドロキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。本発明の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物中の(イ)成分の配合量は1~99重量%であり、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは10~90重量%である。1重量%未満では柔軟性が劣り、99重量%を超えると、加工性が劣る。

【0009】次に本発明に(ロ)成分として使用されるポリオレフィン系樹脂は、1種または2種以上のモノオレフィンを高圧法または低圧法のいずれかによる重合か

ら得られる樹脂であり、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1である。該ポリオレフィン樹脂は単重合体であってもよく、次に示すような他のモノマーを共重合してある共重合体であってもよい。(ロ)成分において、好ましい共重合成分としては、例えばエチレン(主たる重合体がポリエチレンの場合は除く)をはじめ、プロピレン(主たる重合体がポリプロピレンの場合は除く)、ブテン-1(主たる重合体がポリブテン-1である場合は除く)、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン1、オクテン-1などの直鎖状 α -オレフィン、4-メチルペンテン-1(主たる重合体が4-メチルペンテン-1の場合は除く)、2-メチルプロペン-1、3-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4, 4-ジメチルペンテン-1などの分岐上 α -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などのジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル、酢酸ビニルや、プロピオン酸ビニルなどの飽和カルボン酸のビニルエステル、スチレン、 α -スチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸などの酸無水物、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの α , β -不飽和ニトリル、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエンモノマー、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、マレイミドなどが用いられる。これらの共重合可能なモノマーは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらを共重合した場合の共重合体の様式については特に制限はなく、例えばランダム型、ブロック型、グラフト型、これらの混合型などいずれであってもよい。これらの共重合成分の量としては好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下である。本発明組成物に配合可能なこれら(ロ)ポリオレフィン系樹脂は、単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物中の(ハ)成分中の(ロ)成分の配合量は1~99重量%であり、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは10~90重量%である。1重量%未満では加工性が劣り、99重量%を超えると、柔軟性が劣る。

【0010】次に、本発明の(ニ)成分は、抗菌剤であり、無機系又は有機系いずれも使用可能であるが、好ましくは無機系抗菌剤である。無機系抗菌剤としては、無機系の金属化合物、多孔性構造を持った物質(多孔性構造体)に金属化合物および/または金属錯塩を担持させたもの、あるいは多孔性構造体に金属イオンをイオン交換させたものなどが挙げられる。ここで使用される金属

としては、銀、銅、亜鉛、マグネシウム、水銀、スズ、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケル、鉄、マンガン、砒素、アンチモン、バリウムなどが挙げられ、好ましくは、銀、銅、亜鉛、マグネシウムなど、さらに好ましくは銀、銅、亜鉛であり、特に好ましくは銀、亜鉛である。銀化合物としては、例えばコロイダル状の銀(コロイダル銀)、炭酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、臭素酸銀、ヨウ素酸銀、燐酸銀、二燐酸銀、硫酸銀、亜硝酸銀、ほう酸銀、チオ硫酸銀、酸化銀、過酸化銀、銀硫化銀、フッ化銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、酢酸銀、安息香酸銀、乳酸銀、ピロリン酸銀、クエン酸銀、ベヘン酸銀、ジエチルカルバミン酸銀、ステアリン酸銀、カルボン酸銀、酒石酸銀、メタスルホン酸銀、トリフルオロ酸銀、リン酸もしくは亜リン酸のアルキルエステル、フェニルエステルもしくはアルキルフェニルエステルの銀塩、リンフッ化銀、フタロシアニン銀、エチレンジアミンテトラ酢酸銀、プロテイン銀などを挙げることができる。このうち好ましいものは、コロイダル銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、炭酸銀、臭素酸銀、ヨウ素酸銀、過ヨウ素酸銀、燐酸銀、ピロリン酸銀、二燐酸銀、硝酸銀、硫酸銀、タングステン酸銀、バナジン酸銀、クエン酸銀、チオシアン酸銀、カルボン酸銀、アミド硫酸銀、チオ硫酸銀、塩化銀、酸化銀、過酸化銀である。また、特に好ましいものは、コロイダル銀、酸化銀、燐酸銀、炭酸銀、ヨウ素酸銀、ピロリン酸銀、クエン酸銀、タングステン酸銀、塩化銀である。銅化合物としては、例えば硝酸銅(II)、硫酸銅、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、塩化銅などが挙げられる。亜鉛化合物としては、硝酸亜鉛(II)、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、酸化亜鉛などが挙げられる。このうち、コロイダル銀は、黄色または赤褐色の水性コロイダル状銀で、非常に大きな抗菌力があり、しかも人体に対しては殆ど害がない。また、銀は、耐熱性に優れ、大気中において耐蝕性も良好で、耐久性にも優れている点で好ましいものである。かかるコロイダル銀は、銀の金属塩を還元する方法により容易に作製することができる。例えば、硝酸銀の水溶液に希薄アンモニア水を加えて酸化銀を作り、さらにアンモニア水を加えて錯塩とし、水で希釈したのち、還元剤であるシュウ酸もしくはタンニン酸の水溶液を加えて加熱して作製する方法などが挙げられる。また、還元方法として、水素、炭素、または一酸化炭素還元法、あるいはアルカリ金属を使用したもの、その他の公知の方法がある。このコロイダル銀は、通常、銀成分が0.02~1重量%、粒径が50 μ m以下、pH7.0 \pm 1.0であり、好ましくは銀成分が0.05~0.2重量%、粒径が10 μ m以下のものである。なお、銀の抗菌力は、微粒子になるほど大きくなる傾向がみられる。

【0011】さらに、リン酸または亜リン酸のアルキルエステル、フェニルエステルもしくはアルキルフェニル

13

エステル塩としては、銀塩を例に挙げれば、以下のものが挙げられる。

①リン酸モノアルキル（炭素数1～22）のエステルの一銀塩または二銀塩、

②亜リン酸モノアルキル（炭素数1～22）のエステルの一銀塩または二銀塩、

③リン酸ジアルキル（炭素数1～22）のエステルの一銀塩、

④リン酸モノフェニルエステルの一銀塩または二銀塩、

⑤亜リン酸モノフェニルエステルの一銀塩または二銀塩、

⑥リン酸ジフェニルエステルの一銀塩、

⑦リン酸モノ〔アルキル（炭素数1～22）フェニル〕エステルの一銀塩または二銀塩、

⑧亜リン酸モノ〔アルキル（炭素数1～22）フェニル〕エステルの一銀塩または二銀塩、

⑨リン酸ジ〔アルキル（炭素数1～22）フェニル〕エステルの一銀塩。

この中で、好ましい銀塩は、①リン酸モノアルキルエステルの一銀塩または二銀塩、特にアルキル基の炭素数が6～22のもの、さらに好ましくはリン酸ステアリルの二銀塩、③リン酸ジアルキルエステルの一銀塩、特にアルキル基の炭素数が6～22のもの、さらに好ましくはリン酸ジオクテルの一銀塩、および⑨リン酸ジ〔アルキルフェニル〕エステルの一銀塩、特にアルキル基炭素数が4～22のもの、さらに好ましくはリン酸ジ（4-tert-ブチルフェニル）の一銀塩やリン酸ジ（ノニルフェニル）の一銀塩である。

【0012】さらに、多孔性構造体としては、シリカゲル、活性炭、ゼオライト、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム、ハイドロタルサイト、ハイドロキシアパタイト、カルシウム系セラミックスなどがあり、上記金属と上記金属化合物を含有させたもの、溶解性ガラスに酸化銀などを含有させたもの（特開平4-1178433号公報）などもある。これらの分子量の粒子径は、50 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは0.1～10 μm である。このうち、ゼオライトは、天然品、合成品のいずれも使用可能である。例えば、天然のゼオライトとしては、アナトシ（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$ ）、チャバザイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ および6.4～7.6）、クリノプチロライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$ ）、エリオナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$ ）、ファジャサイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ ）、モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$ ）、フィリップサイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$ ）などが挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは、本発明に好適である。一方、合成ゼオライトの典型的なものとしては、A型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$ ）、X型ゼ

14

オライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ ）、Y型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$ ）、モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$ ）などが挙げられるが、これらの合成ゼオライトは、本発明に使用されるゼオライトとして好適である。特に好ましいものは、合成のA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライトおよび合成もしくは天然のモルデナイトである。ゼオライトの形状および粒径については特に制限はないが、粒径は小さい方が好ましく、例えば5 μm 以下、特に0.1～2 μm が好ましい。カルシウム系セラミックスは、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ハイドロキシアパタイトなどが挙げられるが、特にハイドロキシアパタイトが好ましい。ハイドロキシアパタイトは、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ という組成を有し、骨、歯の主成分で蛋白、脂質をよく吸着し、生体成分との親和性も良好で、イオン交換能を有することが認められている。しかしながら、上記のように Ca/P （モル比）=10/6のハイドロキシアパタイトのカルシウム塩および磷酸塩よりの合成は、困難であり経済的でない。一方、 Ca/P （モル比）1.4～1.8を有するハイドロキシアパタイト類似物をカルシウム塩および磷酸塩から合成することは容易であり、これらの類似物もハイドロキシアパタイトと同様に本発明に使用することが可能である。このカルシウム系セラミックスに担持させる銀の量は、吸着またはイオン交換の範囲内に任意に選択できるが、カルシウム系セラミックスの構造保持、抗菌力の点から、セラミックスに対し50重量%以下、好ましくは0.001～30重量%である。このようにして得られる抗菌性カルシウム系セラミックスを、高温、好ましくは800℃以上で、焼成後、微粉碎して本発明の（二）抗菌剤として使用する。この抗菌性カルシウム系セラミックスは、高温で焼成してあるため、担持させた銀とセラミックスとの結合が強化され、焼成によりセラミックス自体が収縮、安定化しているため、水処理により担持された銀が溶出されることがなく、本発明の（ハ）成分と任意の量で混合可能である。（二）抗菌剤として、有機系のものとしては、例えばベンゾイミダゾール系化合物、有機ヨード系化合物、エーテル系化合物、ハロアルキル系化合物、ニトリル系化合物、スルホン系化合物などが挙げられる。

（二）抗菌剤の含有量は、（ハ）成分100重量部に対して0.01～30重量部、好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは1～20重量部である。（二）成分が0.01重量部未満では抗菌性の効果に乏しく、一方、30重量部を超えると耐衝撃性、成形品外観が劣り好ましくない。本発明の（二）成分として、銀系抗菌剤を使用する場合には、（二）成分中の含有量は特に規定しないが、通常、0.1～20重量%の範囲である。

【0013】本発明の（ホ）成分は、少なくとも1種の官能基を有する分子量200～10,000の化合物で

15

ある。上記官能基としては、カルボキシル基またはその金属塩、ヒドロキシル塩、オキサゾリン基、酸無水物基、エステル基、アミノ基、アミド基などが挙げられる。これらの化合物は、例えば長鎖のアルキル基と上記官能基とを含有する化合物、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンと上記官能基含有不飽和化合物との共重合体、エチエン重合体、プロピレン重合体、エチレン-プロピレン共重合体などの重合体に上記官能基含有不飽和化合物を付加する方法、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などを酸化し、カルボキシル基などを付加する方法などによって得ることができる。ここで、長鎖のアルキル基としては、炭素数17以上のものが好ましく、さらに好ましくは炭素数21以上である。これらのうち、好ましいものは、官能基含有ポリエチレン、官能基含有ポリプロピレン、エルカ酸アミド、ペヘン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリルエルカミドなどの脂肪酸ビスアミドが挙げられる。カルボキシル基の塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、バリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、鉛、スズなどの金属塩が挙げられる。1分子または1モル中の官能基数は0.01~30の範囲が好ましい。ここで使用される官能基含有不飽和化合物としては、上記したものすべてが使用される。抗菌性の面から好ましい官能基は、カルボキシル基、アミド基、酸無水物基およびエポキシ基である。本発明の(ホ)成分の分子量は200~10,000であり、好ましくは250~8,000、さらに好ましくは300~5,000、特に好ましくは300~4,000である。また、(ホ)成分の主骨核は炭化水素が好ましく、その炭素数は、好ましくは20~700、さらに好ましくは20~500、特に好ましくは20~300であり、(ホ)成分の分子量が本発明の範囲から外れると抗菌性が劣る。また、本発明の(ホ)成分の使用量は、(ハ)成分100重量部に対して0~30重量部であり、好ましくは0.05~20重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。30重量部を超えると成形品外観が劣る。なお、本発明の組成物に酸化亜鉛などの亜鉛化合物が、本発明の抗菌性樹脂組成物100重量部に対し、0.01~30重量部の範囲で配合すると、抗菌性に加えて防カビ性を付与することができる。この際、使用する酸化亜鉛は粒子径の小さいものほどその効果は大きい。

【0014】次に、(ヘ)成分の帯電防止剤としては、通常、使用される帯電防止剤がすべて使用される。ここで、使用される帯電防止剤としては、低分子系帯電防止剤としては、アニオンタイプ、カチオンタイプ、非イオンタイプ、両性タイプなどがあり、アニオンタイプの一般構造式として、下記のものが使用される。

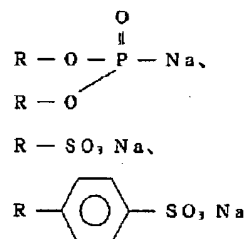
【0015】

50 のアルキル基を示す。)

11/24/04, EAST Version: 2.0.1.4

16

【化1】

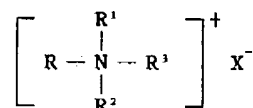


【0016】(式中、Rは炭素数4~40のアルキル基を示す。)

カチオンタイプの一般構造式として、下記のものが使用される。

【0017】

【化2】

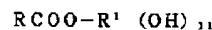


【0018】(式中、R、R¹、R²、R³は炭素数1~60のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子であり、好ましくは炭素数1である。)

非イオン性のものとしては、下記の一般構造式のものが使用される。

【0019】

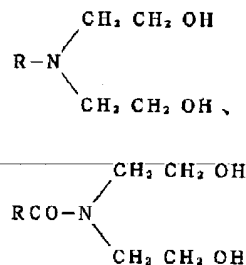
【化3】



【0020】(式中、Rは炭素数4~40のアルキル基、R¹はグリセリン、ソルビトールなどの高アルコールのエステル残基を示す。)

【0021】

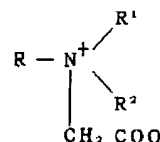
【化4】



【0022】(式中、Rは炭素数4~40のアルキル基を示す。)

【0023】

【化5】



【0024】(式中、R、R¹、R²は炭素数1~60のアルキル基を示す。)

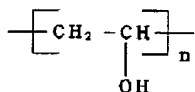
17

樹脂に混練りする場合の熱安定性の面から、アニオン系、非イオン系が好ましい。また、高分子帯電防止剤としては、非イオンタイプ、アニオンタイプ、およびカチオンタイプがある。非イオンタイプとしては、下記一般構造式のものを使用される。

ポリビニルアルコール系

【0025】

【化6】



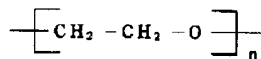
(式中、Rは炭素数4～40のアルキル基を示す。)

【0026】(式中、nは、繰り返し数を示す。)

ポリエーテル系

【0027】

【化7】

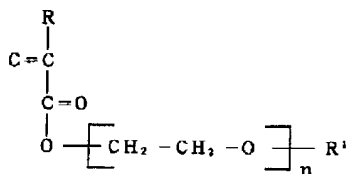


【0028】(式中、nは、繰り返し数を示す。)

不飽和基含有ポリエーテル系

【0029】

【化8】

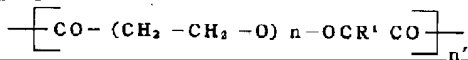


【0030】(式中、Rは水素原子またはメチル基、R¹は炭素数1～40のアルキル基、nは繰り返し数を示す。)

ポリエーテルエステル系

【0031】

【化9】



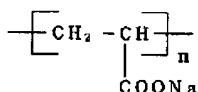
【0032】(式中、n、n'は繰り返し数を示し、R¹は炭素数1～12のアルキル基を示す。)

アニオンタイプとしては、下記一般構造式のものを使用される。

ポリアクリル酸系

【0033】

【化10】

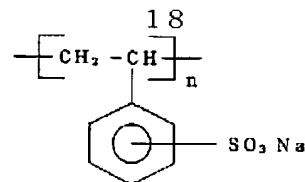


【0034】(式中、nは、繰り返し数を示す。)

ポリスチレンスルホン酸系

【0035】

【化11】



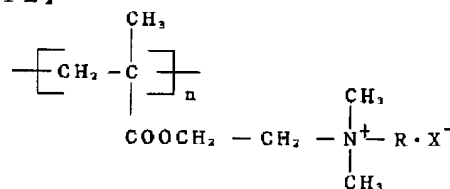
【0036】(式中、nは、繰り返し数を示す。)

カチオンタイプとしては、下記一般構造式のものを使用される。

10 ポリアクリルエステル系

【0037】

【化12】

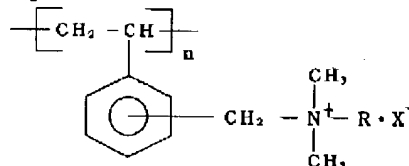


【0038】(式中、nは繰り返し数を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

20 ポリスチレン系

【0039】

【化13】

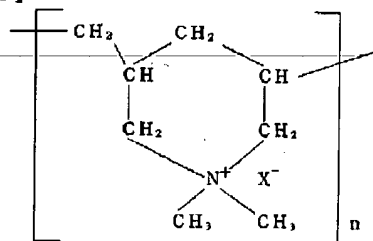


【0040】(式中、nは繰り返し数を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

ポリジアリル酸系

【0041】

【化14】



【0042】(式中、nは繰り返し数を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

上記高分子系帯電防止剤は、樹脂に混練りする場合の熱安定性の面から、非イオンタイプ、アニオンタイプが好ましい。上記(へ)成分は、1種または2種以上で使用される。特に好ましい帯電防止剤の具体例としては、ステアリルスルホン酸ソーダ、ラウリルスルホン酸ソーダ、ステアリン酸モノグリセリド、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)ステアリアルミン、ポリエチレングリ

コールおよび/またはポリエチレンオキサイド(分子量200~5,000,000)、不飽和基含有ポリエーテル系ポリアクリル酸ソーダ(分子量500~300,000)などが挙げられる。(ヘ)成分の使用量は、本発明の(ハ)成分100重量部に対して、0~30重量部、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは1~20重量部である。(ヘ)成分が、30重量部を超えると耐衝撃性が劣る。また、(ホ)成分と(ヘ)成分の併用の場合、(ホ)/(ヘ)の割合は、好ましくは10~90/90~10(重量%)、さらに好ましくは20~80/80~20(重量%)である。この範囲で、(ホ)~(ヘ)成分を併用すると、一段と優れた抗菌性が得られる。この場合、(ニ)成分と(ホ)成分の合計の使用量は、本発明の(ハ)成分100重量部に対して、0.01~30重量部、好ましくは0.05~20重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。その使用量が、0.01重量部未満では抗菌性が劣り、一方30重量部を超えると成形品外観が劣る。なお、本発明の抗菌性樹脂組成物には、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックフィラー、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラスフレーリ、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ウィスカーなどの充填部を一種単独で、あるいは併用することができる。また、発明の組成物には、公知のカップリング剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤、シリコンオイルなどの添加物を配合することができる。本発明の抗菌性樹脂組成物は、各種押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどを用い、各成分を混練りすることによって得られる。好ましい製造方法は、二軸押出機を用いる方法である。また、各成分を混練りすることに際して、各成分を一括して混練りしてもよく、多段添加方式で混練りしてもよい。このようにして得られる本発明の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって各種成形品に成形することができる。射出成形により得る場合、射出速度を高くした方が抗菌性はよい方向にある。上記成形法によって得られる各種成形品は、その優れた性質を利用して、デスクマットやカッティングマットなどの文具製品、インパネ表皮材やバンパー材などの自動車内外装材、化粧フィルムや土木用防水シートなどの土木建築用材料、病院向けベッドの手すりや電話機、筆記用具などの病院内備品、キャップライナーや整水器チューブなどの食品関係材料、台所や風呂場周りなどのサニタリー分野、OA機器関連部品、エアコンハウジング材などAV・家電関連部品、事務機器部品、およびテーブルクロス

などの雑貨などの種々の用途に使用することができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

結合ビニル芳香族ビニル化合物含量

678 cm^{-1} のフェニル基の吸収をもとに、赤外分析法により測定した。

10 共役ジエンのビニル結合含量

赤外分析法を用い、ハンプトン法により算出した。

水添率

四塩化エチレンを溶媒に用い、100MHz, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

水添ジエン系共重合体の数平均分子量

トリクロロベンゼンを溶媒に用い、135℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いてポリスチレン換算で求めた。

抗菌性

20 検体(樹脂平板の成形品)に、ブドウ球菌の菌液(1mlあたりの菌数が約 10^6)を0.2ml接種し、ポリエチレンフィルムを密着させた後、35℃で保存し、保存開始時および24時間後にSCDLP寒天培地[日本製薬(株)製]で生菌を洗い出した。この洗い出し液については、菌数測定用培地を用いた寒天平板培養法(35℃、2日間)により生菌数を測定し、検体1枚あたりの生菌数に換算した。

成形品表面外観

30 板状成形品を成形し、成形品表面外観を下記の評価基準で目視評価した。

○; 外観良好

×; 外観が劣る

変着色性

サンシャインウェザオメーター(ブラックパネル温度: 63℃、降水無し)内で、72時間暴露後のシートの黄変ないし茶褐色に変色する度合いを目視で観察して、下記の基準で耐変着色性の尺度とした。

×; 激しく変色するもの

○; 殆ど変色しないもの

40 実施例、比較例、および評価の配合処方に用いられる各種の成分は、以下のとおりである。

(イ)成分

水添ジエン系共重合体(T-1~T-23)を製造した。これらT-1~T-23のミクロ構造、数平均分子量、水添率は、表1~3に示すとおりである。

【0044】

【表1】

21

22

| 共重合体名称 | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 | T-6 | T-7 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|
| ブロック構造のシーケンス | A-B-A | A-B-A | A-B-C | A-B-C | A-B | A-B-C | A-B-A |
| マイクロ構造 (%) | | | | | | | |
| *全結合スチレン含量 | 7 | 12 | 32 | 30 | 35 | 30 | 30 |
| *ブロック(A), (C)の結合スチレン含量 | 6 | 8 | 15 | 25 | 22 | 14 | 12 |
| *ブロック(A)の結合スチレン含量 | 6 | 8 | 10 | 12 | 22 | 5 | 12 |
| *ブロック(B)中のビニル結合含量 | 79 | 82 | 68 | 75 | 80 | 38 | 4 |
| 数平均分子量 ($\times 10^4$) | 49 | 31 | 28 | 10 | 12 | 76 | 2 |
| 水添率 (%) | 99 | 99 | 97 | 97 | 95 | 99 | 99 |

【0045】

* * 【表2】

| 共重合体名称 | T-8 | T-9 | T-10 | T-11 | T-12 | T-13 | T-14 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ブロック構造のシーケンス | D-E-F | D-E-F | D-E-F | D-E-F | D-E-F | D-E-F | D-E-F |
| マイクロ構造 (%) | | | | | | | |
| *ブロック(D)の含量 | 15 | 10 | 10 | 70 | 15 | 30 | 20 |
| *ブロック(E)の含量 | 70 | 80 | 40 | 15 | 45 | 40 | 65 |
| *ブロック(E)中のビニル結合含量 | 35 | 75 | 35 | 15 | 45 | 28 | 42 |
| *ブロック(F)の含量 | 15 | 10 | 50 | 5 | 40 | 30 | 15 |
| *ブロック(F)中のビニル結合含量 | 12 | 11 | 20 | 15 | 35 | 10 | 18 |
| 数平均分子量 ($\times 10^4$) | 21 | 62 | 30 | 30 | 12 | 89 | 20 |
| 水添率 (%) | 97 | 98 | 99 | 99 | 99 | 99 | 72 |

【0046】

※ ※ 【表3】

| 共重合体名称 | T-15 | T-16 | T-17 | T-18 | T-19 | T-20 | T-21 | T-22 | T-23 |
|--------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
| ブロック構造のシーケンス | G-H-G | G-H-G | G-H-G | G-H | G-H | G-H-G | G-H-G | G-H | G-H-G |
| マイクロ構造 (%) | | | | | | | | | |
| *ブロック(G)の含量 | 35 | 30 | 12 | 65 | 20 | 40 | 92 | 35 | 40 |
| *ブロック(G)中のビニル結合含量 | 11 | 12 | 7 | 18 | 15 | 11 | 10 | 40 | 12 |
| *ブロック(H)の含量 | 65 | 70 | 88 | 35 | 80 | 60 | 8 | 65 | 60 |
| *ブロック(H)中のビニル結合含量 | 35 | 78 | 30 | 45 | 45 | 32 | 40 | 40 | 12 |
| 数平均分子量 ($\times 10^4$) | 30 | 18 | 40 | 7 | 2 | 76 | 22 | 30 | 18 |
| 水添率 (%) | 98 | 98 | 99 | 94 | 97 | 99 | 95 | 97 | 98 |

【0047】 (ロ) 成分

- P-1 ポリプロピレン (チッソ石化 (株) 製、XF1 893)
 P-2 ポリプロピレン (チッソ石化 (株) 製、FM8 21)
 P-3 ポリプロピレン (チッソ石化 (株) 製、FM1 21B)
 P-4 ポリエチレン (三菱油化 (株) 製、YF3 0)
 P-5 エチレン-酢酸ビニル共重合体 (東ソー (株) ★50

★製、ウルトラセン541)

(ニ) 成分

- B-1 東亜合成化学工業 (株) 製、ノバロンAG50 OC
 B-2 松下アムテック (株) 製、アムテクリーンZ MK11
 B-3 シナネンセラミックス社製、ゼオミックスXA W10D

(ホ) 成分

- C-1 平均分子量と酸価より平均分子がエチレン30

モル（炭素数60）、メタクリル酸2モルからなるエチレン-メタクリル酸共重合体

C-2 平均分子がエチレン60モル（炭素数120）、メタクリル酸2モルからなるエチレン-メタクリル酸共重合体

C-3 平均分子がエチレン250モル（炭素数500）、メタクリル酸2モルからなるエチレン-メタクリル酸共重合体

C-4 ベヘン酸アミド

C-5 平均分子がエチレン30モルからなるエチレン 10 重合体

C-6 ステアリルエルカミド

(ハ) 成分

* D-1 ポリエチレンオキサイド（分子量20万～30万）

D-2 ステアリン酸モノグリセライド

【0048】実施例1～39、比較例1～13

抗菌性組成物の調整

上記各（イ）、（ロ）、（ニ）、（ホ）、（ヘ）成分を表4～7の配合処方で混合し、ペント付き二軸押出機を用いて熔融混練りし、ペレット化した。得られたペレットより射出成形により抗菌性、成形品表面外観および変着色性評価用試験片を成形し、上記の評価方法で評価した。結果を表4～7に示す。

【0049】

【表4】

| | 実 施 例 | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 配合処方 | | | | | | | | | | | | | | |
| (イ) 成分種類 | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 | T-8 | T-9 | T-10 | T-11 | T-12 | T-13 | T-16 | T-17 | T-18 |
| 部数 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 70 | 30 | 50 |
| (ロ) 成分種類 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| 部数 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 30 | 70 | 50 |
| (ニ) 成分種類 | B-1 | B-1 | B-2 | B-2 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-1 | B-3 | B-3 |
| 部数 | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| (ホ) 成分種類 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-2 | C-4 | C-6 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 |
| 部数 | 2 | 2 | 5 | 2 | 5 | 0.5 | 0.5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| (ヘ) 成分種類 | D-1 | D-1 | D-2 | D-2 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 |
| 部数 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 評価結果 | | | | | | | | | | | | | | |
| 抗菌性 (cells) | | | | | | | | | | | | | | |
| 0 時間 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 |
| 24 時間 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| 成形品表面外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 変着色性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0050】

※ ※【表5】

| | 実 施 例 | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| 配合処方 | | | | | | | | | | | | | | |
| (イ) 成分種類 | T-21 | T-22 | T-23 | T-2 | T-2 | T-2 | T-2 | T-12 | T-12 | T-10 | T-10 | T-2 | T-2 | T-3 |
| 部数 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 20 | 70 | 30 |
| (ロ) 成分種類 | P-1 | P-1 | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-5 | P-4 | P-5 | P-4 | P-5 | P-1 | P-2 | P-1 |
| 部数 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 80 | 30 | 70 |
| (ニ) 成分種類 | B-1 | B-1 | B-3 | B-3 | B-3 | B-1 | B-2 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 |
| 部数 | 1 | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (ホ) 成分種類 | C-1 | C-2 | C-4 | C-1 | C-2 | C-6 | C-1 | C-1 | C-2 | C-4 | C-1 | C-1 | C-2 | C-4 |
| 部数 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| (ヘ) 成分種類 | D-1 | D-1 | D-2 | | D-1 | D-1 | D-2 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-2 |
| 部数 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0 | 1 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 評価結果 | | | | | | | | | | | | | | |
| 抗菌性 (cells) | | | | | | | | | | | | | | |
| 0 時間 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 |
| 24時間 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| 成形品表面外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 変着色性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0051】

* * 【表6】

| | 実 施 例 | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
| 配合処方 | | | | | | | | | | | |
| (イ) 成分種類 | T-3 | T-8 | T-8 | T-12 | T-12 | T-15 | T-15 | T-18 | T-21 | T-22 | T-23 |
| 部数 | 75 | 30 | 75 | 30 | 75 | 15 | 80 | 20 | 70 | 20 | 20 |
| (ロ) 成分種類 | P-3 | P-4 | P-1 | P-4 | P-5 | P-1 | P-4 | P-5 | P-1 | P-1 | P-5 |
| 部数 | 25 | 70 | 25 | 70 | 25 | 85 | 20 | 80 | 30 | 80 | 80 |
| (ニ) 成分種類 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 |
| 部数 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (ホ) 成分種類 | C-1 | C-2 | C-4 | C-1 | C-2 | C-1 | C-1 | C-1 | C-2 | C-4 | C-6 |
| 部数 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| (ヘ) 成分種類 | D-2 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-2 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 |
| 部数 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 評価結果 | | | | | | | | | | | |
| 抗菌性 (cells) | | | | | | | | | | | |
| 0 時間 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 |
| 24時間 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| 成形品表面外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 変 着 色 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0052】

※ ※ 【表7】

| | 比較例 | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 配合処方 | | | | | | | | | | | | | |
| (イ) 成分種類 | T-6 | T-7 | T-13 | T-14 | T-19 | T-20 | T-2 | T-2 | T-2 | T-2 | T-2 | T-2 | T-2 |
| 部数 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 99 | 50 | 50 |
| (ロ) 成分種類 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| 部数 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 1 | 50 | 50 |
| (ニ) 成分種類 | B-3 | B-3 | B-2 | B-2 | B-3 | B-3 | B-2 | B-2 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 | B-3 |
| 部数 | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 | 40 | 1.005 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (ホ) 成分種類 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-2 | C-4 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-3 | C-5 |
| 部数 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 40 | 0.005 | 2 | 2 | 2 |
| (ヘ) 成分種類 | D-1 | D-1 | D-2 | D-2 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | D-1 | | D-1 | | |
| 部数 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 評価結果 | | | | | | | | | | | | | |
| 抗菌性 (cells) | | | | | | | | | | | | | |
| 0 時間 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 | 1×10^6 |
| 24 時間 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | 1×10^4 | < 10 | 5×10^5 | < 10 | 6×10^5 | 6×10^5 |
| 成形品表面外観 | × | × | × | × | × | × | × | ○ | × | ○ | × | ○ | ○ |
| 変着色性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0053】表4～7から明らかなように、本発明の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物は、何れも抗菌性、成形品表面外観および耐変着色性に優れている。これらに対して比較例1～6は(イ)成分の種類が本発明の範囲外のもので成形品表面外観が劣る。比較例7は(ニ)成分の使用量が本発明の範囲外で多いものであり、成形品表面外観および耐変着色性が劣る。比較例8は(ニ)成分の使用量が本発明の範囲外で少ないものであり、抗菌性が劣る。比較例9は(ホ)成分の使用量が本発明の範囲外で多いものであり、成形品表面外観が劣る。比較例10は(ホ)および(ヘ)成分の使用量が本発明の範囲外で少ないものであり、抗菌性が劣る。比較例11は *

*(イ)成分の使用量が本発明の範囲外で多いものであり、成形品表面外観が劣る。比較例11、12は(ホ)成分の種類が本発明の範囲外のものであり、抗菌性が劣る。

【0054】

【発明の効果】本発明の抗菌性熱可塑性エラストマー組成物は抗菌性、成形品表面外観および耐変着色性に優れ、広範囲の用途、例えば文具製品、自動車内外装材、土木建築用材料、病院内備品、食品関係材料、サニタリー分野、AV・家電関連部品、事務機器部品、および雑貨などの種々の用途に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 石川 浩司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

PAT-NO: JP408127700A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08127700 A

TITLE: ANTIMICROBIAL THERMOPLASTIC ELATOMER COMPOSITION

PUBN-DATE: May 21, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KODAMA, KAZUHISA

MONGAKI, KAZUMI

KAMOSHITA, YOICHI

ISHIKAWA, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

N/A

APPL-NO: JP06292285

APPL-DATE: November 1, 1994

INT-CL (IPC): Co8L053/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an antimicrobial thermoplastic elastomer composition which contains a hydrogenated diene copolymer, a polyolefin resin, an antimicrobial agent, a compound having a specific molecular weight and an antistatic agent in a specific proportion, thus is useful for interior and exterior materials for cars and stationary products because it is excellent in antibacterial properties, flexibility, appearance and discoloration resistance.

CONSTITUTION: This elastomer composition comprises (A) a hydrogenated diene copolymer prepared by saturating more than 80% of double bonds in the conjugated diene, thus having 50,000-700,000 number-average molecular weight, (B) a polyolefin resin such as polypropylene, (C) an antimicrobial material such as colloidal silver, (D) a compound bearing functional groups and having 200-10,000 molecular weight such as behenic acid amide and (E) an antistatic agent such as polyethylene oxide wherein the amount of components A and B is 100 pts.wt. in which A/B weight ratio is (1-99)/(99-1), component C is 0.01-30

pts.wt., the mixture of components D and E is 0.01-30 pts.wt. in which D/E is (0-100)/(100-0).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO